

Beiträge zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen.

Von G. Vortmann.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1885.)

I. Oxykobaltiake.

Die meisten der bisher ausgeführten Arbeiten über ammoniakalische Kobaltverbindungen beschäftigen sich fast nur mit jenen Verbindungen, welche aus Lösungen erhalten werden, die wochen- und selbst monatelang dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt waren. Diejenigen Verbindungen aber, welche sich zuerst in den ammoniakalischen Lösungen der Kobaltoxydulsalze durch Einwirkung der Luft bilden und durch deren Zerfall die beständigeren Salze entstehen, sind noch immer zu wenig bekannt, so dass eine eingehendere Untersuchung über deren Bildung, Zusammensetzung und Zersetzungen wohl am Platze zu sein schien.

Es unterliegt wohl gar keinem Zweifel mehr, dass die von Gmelin zuerst beobachteten und erst von Fremy[1] untersuchten Oxykobaltiake diejenigen Salze sind, welche durch Einwirkung der Luft auf ammoniakalische Lösungen der Kobaltoxydulsalze zuerst entstehen; schon nach Verlauf weniger Minuten bemerkt man an der Oberfläche solcher Lösungen oder an den Gefässwänden die Bildung grünlich-brauner Krystallnadeln, deren Menge rasch zunimmt.

Obwohl ausser Fremy auch Gibbs[2] die Oxykobaltiake untersucht hat, sind die Angaben über letztere noch sehr

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXXIII. 227, 289.

[2] Proceedings of the american Academy of arts and sciences XI. 38.

mangelhaft und zum Theil auch nicht ganz richtig. Was zunächst die Formel des salpetersauren Salzes betrifft, so gibt Fremy folgende an:

$$Co_2\ O_2\ (NH_3)_{10}.(NO_3)_4 + 2\ H_2O,$$

während Gibbs vorläufig eine mit seinen Analysen besser übereinstimmende, nämlich:

$$Co_2\ O_4\ (NH_3)_{10}\ (NO_3)_4 + 2\ H_2O$$

annimmt.

Über die Eigenschaften des Nitrates berichten Fremy und Gibbs ziemlich übereinstimmend; beide fanden auch, dass diese Salze beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Rückbildung von Kobaltoxydulsalz zersetzt werden, nur beim Kochen des Nitrates mit Salpetersäure beobachtete Fremy die Bildung von salpetersaurem Roseokobalt, ebenso bemerkte Gibbs beim Kochen desselben Salzes mit Salzsäure, dass sich hiebei etwas Purpureokobaltchlorid bildete. Diese Angaben sind insoferne richtig, als ja alle Kobaltammoniumverbindungen bei andauerndem Kochen mit Säuren zerfallen und schliesslich in Oxydulsalze übergehen; geringe Mengen von Purpureokobaltchlorid entstehen ferner stets beim Kochen von Kobaltammoniumsalzen mit Salzsäure.

Werden die Oxykobaltiake mit nicht allzu verdünnten Säuren digerirt, so gehen sie nicht sofort in Kobaltoxydulsalze über, es entstehen vielmehr Zwischenproducte, welche in sauren Lösungen sogar ziemlich beständig sind und sich sowohl durch ihre Farbe, als auch durch ihre Krystallisationsfähigkeit in hohem Grade auszeichnen, ferner auch dadurch, dass sie bei Zersetzung durch Alkalien, Sauerstoff entwickeln, wie die Oxykobaltiake, aus denen sie hervorgegangen sind.

Erst im Jahre 1883 beschrieb Maquenne[1] zwei neue Verbindungen, welche er durch Einwirkung eines ozonisirten Luftstromes auf ammoniakalische Kobaltsulfatlösung erhalten hat; er analysirte zwei mit diesen angeblich identische Salze, ein Sulfat und ein Chlorid, welche er für saure Salze der Fremy'schen

---

[1] Compl. rend. 96. 344.

Oxykobaltiake hält. Das Sulfat stellt er durch Eintragen von schwefelsaurem Oxykobaltiak in ein Gemenge gleicher Raumtheile concentrirter Schwefelsäure, Alkohol und Wasser und darauf folgendes Verdünnen des Gemenges mit Chlorwasser dar. Aus diesem Sulfat erhielt er durch Zersetzung mit Chlorbaryum in salzsaurer Lösung das Chlorid. Die von Maquenne für diese zwei Salze angegebenen Formeln sind:

$$Co_2\ O_2\ (SO_4)_2.(NH_3)_{10}.SO_4H_2 + H_2O$$

$$Co_2\ O_2\ Cl_4.(NH_3)_{10}\ HCl + 3\ H_2O$$

Mit Maquenne's Auffassung kann ich mich nicht einverstanden erklären; wie ich weiter unten zeigen werde, existiren allerdings saure Salze der Oxykobaltiake, diese theilen aber mit den Fremy'schen Salzen die Eigenschaft, durch kaltes Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt zu werden, wobei sie aber zum Theil in Salze der Maquenne'schen Reihe übergehen.

In der vorliegenden Arbeit habe ich hauptsächlich das Verhalten der Oxykobaltiake gegen Säuren berücksichtigt, die Veränderungen hingegen, welche sie in ammoniakalischer Lösung oder durch Erhitzen erleiden, nur kurz erwähnt; die hiebei entstehenden Verbindungen sind keine Oxykobaltaminsalze mehr und sollen in einer späteren Arbeit berücksichtigt werden.

Fremy's Oxykobaltiake.

Salpetersaures Oxykobaltiak. Nach Fremy ist das Nitrat das am leichtesten darstellbare Salz dieser Reihe; er erhielt es durch Einwirkung von Luft auf ammoniakalische Kobaltnitratlösung. Gibbs verbesserte diese Methode, indem er durch eine ammoniakalische Lösung von Kobalt- und Ammoniumnitrat Luft hindurchleitete, wobei die Flüssigkeit olivenbraun wurde und nach 24stündigem Stehen dunkelolivengrüne prismatische Krystalle abschied. Zu meinen Versuchen stellte ich es dar durch Auflösen von 20 Grm. krystallisirten Kobaltnitrat in möglichst wenig Wasser (circa 10 CC.), Eintragen der Lösung in 100 Grm. Ammoniak vom specifischen Gewicht 0·938, Erhitzen der Flüssigkeit bis zum beginnenden Sieden, Filtriren und Durchsaugen eines mässig raschen Luftstromes durch die abgekühlte Lösung.

Die Bildung des Oxykobaltiaks fand sofort statt, so dass von Zeit zu Zeit das in die Flüssigkeit eintauchende Glasrohr sich verstopfte und gereinigt werden musste; nach 2—3stündigem Durchsaugen der Luft war die Bildung des Oxykobaltiaks beendigt, was besonders daran erkannt wurde, dass an das vorher gereinigte Glasrohr sich keine Krystallkruste mehr ansetzte. Der Luftstrom wurde nun unterbrochen, das Salz auf einem Filter gesammelt, einmal mit möglichst starkem Ammoniak, dann mit Alkohol gewaschen, gut abgesaugt und einige Stunden über Schwefelsäure getrocknet. Wurde längere Zeit Luft durch die ammoniakalische Flüssigkeit geleitet, so zersetzte sich das gebildete Salz wieder unter Sauerstoffabgabe. Das so erhaltene salpetersaure Oxykobaltiak bildet dunkelbraune, nahezu schwarze, bis $^1/_2$ Ctm. lange, prismatische Krystalle; die Ausbeute betrug beinahe stets 9 Grm. Oxykobaltiak aus 20 Grm. Kobaltnitrat; das ammoniakalische Filtrat enthält jedoch noch geringe Mengen desselben, welche auf Zusatz von Alkohol in Form kleiner, grünlichbrauner Kryställchen sich abscheiden.

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man nach Gibbs dem Kobaltsalz auch Ammoniumnitrat zufügt. Bei Anwendung von 20 Grm. Kobaltnitrat, 20 Grm. Ammoniumnitrat, 100 Grm. Ammoniak vom specifischen Gewicht 0·912 wurden 18 Grm. salpetersaures Oxykobaltiak erhalten. Die Bildung des letzteren geht in diesem Falle langsamer vor sich, da ein grosser Theil des Kobaltnitrat-Ammoniaks sich krystallinisch abscheidet und erst nach und nach in Oxykobaltiak übergeht. Zur vollständigen Umwandlung ist hiebei mindestens 10stündiges Durchsaugen von Luft nothwendig; das Oxykobaltiak bildet auf diese Weise dargestellt ein dunkelbraunes kleinkrystallinisches Pulver. Was die Formel des salpetersauren Oxykobaltiaks anbetrifft, so habe ich oben angegeben, dass Gibbs darin zwei Atome Sauerstoff mehr annimmt als Fremy; meine Analysen bestätigen durchgehends Fremy's Formel, gleichwohl schreibe ich sie in etwas anderer Weise. Die meiste Schwierigkeit bei Aufstellung der Formel der Oxykobaltiake machte der Sauerstoffgehalt derselben. Ich erkläre diesen in einer, wie ich glaube, durchaus befriedigenden Weise, welche ausserdem auch die Beziehungen der Oxykobaltiake zu den Maquenne'schen Salzen klar erkennen lässt.

Die Oxykobaltiake enthalten gerade so wie die Roseo-, Purpureo-, Luteosalze etc. das sechswerthige Doppelatom Co_2; sie geben mit vier Molekülen einer einbasischen Säure neutrale Salze. Von den übrigbleibenden zwei Affinitäten des sechswerthigen Kobaltammoniums ist die eine mit einer Hydroxylgruppe (Rest des Wassers) verbunden, die andere hingegen mit einer Oxyhydroxylgruppe (Rest des Wasserstoffsuperoxyds). Als Beweise für die Gegenwart der letzteren führe ich, da Oxydationserscheinungen auch andere Kobaltammoniumsalze zeigen, nur Reductionserscheinungen an, welche dem Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls zukommen:

1. Eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat wird durch Zusatz eines Oxykobaltiaksalzes unter Sauerstoffentwickelung entfärbt.

2. In der braunen Flüssigkeit, welche durch Vermischen einer Eisenchloridlösung mit Kaliumeisencyanidlösung entsteht, bewirken Oxykobaltiaksalze Bildung von Berlinerblau.

3. Eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumbichromat wird auf Zusatz eines Oxykobaltiaksalzes in Chromoxydsalz übergeführt.

Dem salpetersauren Oxykobaltiak kommt hiernach folgende Formel zu:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} . \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \cdot OH \end{matrix} \right\} . (NO_3)_4 + H_2O,$$

1. 0·5907 Grm. gaben 0·3090 Grm. $CoSO_4 = 19·91\%$ Kobalt.
2. 0·4314 Grm. gaben 0·2225 Grm. $CoSO_4 = 19·63\%$ Kobalt.
3. 0·3857 Grm. wurden mit Barytwasser destillirt, das Destillat in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure (1 CC. entsprach 0·0082088 Grm. NH_3) aufgefangen und mit $^1/_4$ Norm. Ammoniak zurücktitrirt. Durch das überdestillirte Ammoniak wurden 13·1 CC. der Schwefelsäure gesättigt; hieraus berechnet sich der Gehalt an Ammoniak zu 27·88%.
4. 0·4455 Grm. auf gleiche Weise behandelt, neutralisirten 15·3 CC. der Schwefelsäure = 28·19% Ammoniak.
5. 0·3932 Grm. sättigten bei der Destillation mit Barytwasser 13·6 CC. Schwefelsäure = 28·39% Ammoniak; der Destillationsrückstand wurde in der Wärme mit Kohlensäure gesättigt, längere Zeit hindurch gekocht, filtrirt und

aus dem Filtrate der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt; es wurden erhalten: 0·2940 Grm. $BaSO_4$, diese entsprechen 34·65% N_2O_5.

6. 0·6865 Grm. wurden im Kohlensäurestrom durch Kochen mit Wasser zersetzt; der entweichende Sauerstoff wurde, nachdem er mehrmals durch verdünnte Schwefelsäure hindurchgegangen war, über Kalilauge aufgefangen; seine Menge betrug 22·0 CC. bei 21·0° C. und 750·0 Mm. Barometerstand. Hieraus berechnet sich die Menge des gasförmigen Sauerstoffes zu 4·095 %. Der im Entwickelungskölbchen verbleibende Rückstand wurde nun mit Jodkalium und verdünnter Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Jod mittelst einer Lösung von Natriumhyposulfit (ein Liter entsprach 12·576 Grm. Jod = 0·7922 Grm. Sauerstoff) titrirt, wobei 8·5 CC. derselben nöthig waren = 0·981 % Sauerstoff. Somit enthält das salpetersaure Oxykobaltiak im Ganzen 5·076 wirksamen Sauerstoff.

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt .	19·54	19·91	19·63	
Ammoniak .	28·15	28·39	27·88	28·19
Salpetersäure (N_2O_5)	35·76	34·65		
Sauerstoff	5·298	5·076		

Das salpetersaure Oxykobaltiak ist sehr unbeständig; im trockenen Raume verliert es schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und geringe Mengen Ammoniak und nimmt eine canthariden grüne Farbe an.

0·4115 Grm. verloren nach vierwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure 0·0217 Grm. = 5·27% und enthielten noch 27·03% Ammoniak.

0·2795 Grm. verloren in drei Wochen 0·0177 Grm. = 6·33% und gaben bei der Destillation noch 26·26% Ammoniak.

Beim Liegen an freier Luft zersetzt es sich ebenfalls bald, doch ist die Zersetzung anderer Art: es verwandelt sich in ein lockeres, schwarzes Pulver.

0·5320 Grm. verloren 0·0330 Grm. = 6·20% und enthielten noch 20·52% Ammoniak; in einem anderen Versuch verloren

0·2787 Grm. Substanz 0·0222 Grm. = 7·96% und gaben 19·22% Ammoniak.

Erhitzt man das salpetersaure Oxykobaltiak in einem trockenen Luftstrom auf 110° C. bis zum constanten Gewichte, so verliert es seinen Hyperoxydsauerstoff, ferner zwei Moleküle Ammoniak und Wasser.

1. 2·5545 Grm. verloren hierbei 0·2970 Grm. = 11·62%; die Dämpfe wurden in ½ Norm. Schwefelsäure (1 CC. entsprach 0·0082088 Grm. NH_3) geleitet und sättigten 15·8 CC. derselben = 5·07% Ammoniak.
2. 1·0240 Grm. verloren 0·1215 Grm. = 11·86%; die Dämpfe wurden erst durch ein mit Ätzkalistücken gefülltes und gewogenes *U*-Rohr und dann in ½ Norm. Schwefelsäure geleitet. Die Gewichtszunahme des Kalirohres betrug 0·0475 Grm. = 4·63%; neutralisirt wurden 7·05 CC. Schwefelsäure = 5·65% Ammoniak.

Nimmt man an, dass die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} . \left\{ \begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix} \right\} . (NO_3)_4 + H_2O = Co_2 . (NH_3)_8 . (OH)_2 . (NO_3)_4 + 2\, NH_3 + H_2O + O$$

so müsste der Gewichtsverlust 11·26%, das Wasser 2·98% und das Ammoniak 5·63% betragen; die Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen ist eine hinlänglich befriedigende. Der Rückstand sieht rothbraun aus; erhitzt man ihn bis auf 130—140°, so erfolgt unter Feuererscheinung lebhafte Zersetzung, wobei schwarzes Kobaltoxyd hinterbleibt.

Nach der angegebenen Zersetzungsgleichung sollte aus dem Oxykobaltiaksalz salpetersaures Fuskokobaltiak entstanden sein, dieses scheint aber unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat in ammoniakreichere Verbindungen überzugehen, was sich durch folgende zwei Gleichungen veranschaulichen lässt:

1. $3\, Co_2 (NH_3)_8 . (OH)_2 . (NO_3)_4 = 2\, Co_2 . (NH_3)_{12} . (NO_3)_6 + Co_2 . (OH)_6$

2. $5\, Co_2 . (NH_3)_8 . (OH_2) . (NO_3)_4 = 2\, Co_2 . (NH_3)_{10} . (NO_3)_6 + Co_2 . (NH_3)_{10} . (OH)_2 . (NO_3)_4 + Co_2 (OH)_6.$

Übergiesst man das durch Erhitzen des salpetersauren Oxykobaltiaks auf 110° erhaltene Product mit Wasser, so geht ein Theil sehr leicht mit gelbbrauner Farbe in Lösung, aus welcher Salzsäure einen gelbbraunen krystallinischen Niederschlag fällt, dessen Analyse zur Formel

$$Co_2 . (NH_3)_{10} Cl_6 + 2 H_2O$$

führte, und welcher somit identisch mit dem zuerst von Gibbs[1] erhaltenen gelben (Roseo-)Kobaltdecaminchlorid ist.

0·4263 Grm. sättigten bei der Destillation mit Natronlauge 16·53 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 31·83% NH_3. Der Destillationsrückstand wurde in HCl gelöst, auf einen kleinen Rest eingedampft und das Kobalt mittelst Kaliumnitrits gefällt. Es wurden 0·7265 Grm. bei 100° getrockneten Kobaltkaliumnitrits erhalten = 22·126% Kobalt.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	21·97	22·126
Ammoniak . .	31·65	31·83

Dieses gelbe Kobaltdecaminchlorid erhielt ich auch aus Lösungen, die salzsaures Oxykobaltiak enthielten, beim Fällen mit Salzsäure in der Kälte, wobei ein Gemenge desselben mit einem grünen Chlorid der Maquenne'schen Reihe niederfällt.

Es löst sich in Wasser mit bräunlich-gelber Farbe und gibt mit Sublimatlösung einen in gelben Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Der in Wasser schwerer lösliche Theil hat eine dunkelbraune Farbe; beim Übergiessen mit Salzsäure löst sich das Kobaltoxydhydrat auf und es hinterbleibt ein gelber Rückstand, aus dessen Ammoniakgehalt (35·57%) man berechtigt ist, denselben als ein Gemenge von Decamin- mit Luteokobaltchlorid zu betrachten. Nachdem hiermit nachgewiesen wurde, dass das Zersetzungsproduct des salpetersauren Oxykobaltiaks aus einem in Wasser leicht löslichen Decaminsalz (das basische Nitrat) und

[1] Proc. of the americ. academy of arts and sciences. Vol. XI. 1876. 16.

aus einem Kobaltoxydhydrat, Decamin- und Luteosalz enthaltenden Rückstand besteht, erlangen die beiden oben für das salpetersaure Fuskokobaltiak angegebenen Umsetzungsgleichungen einen hohen Wahrscheinlichkeitsgrad.

Die vom salpetersauren Oxykobaltiak abfiltrirten Flüssigkeiten geben, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) übersättigt und mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt, nach 12—24stündigem Stehen einen rothbraunen krystallinischen Niederschlag, der aus zwei Salzen besteht, welche nach Entfernung der alkoholischen Mutterlauge, durch Wasser getrennt werden können. In Lösung geht Roseokobaltsulfat, ungelöst bleibt ein in rothbraunen Prismen krystallisirtes Salz von der Formel:

$$Co_2\,(NH_3)_8\,.\,(OH)_2\,.\,(SO_4)_2 + 3\,H_2O.$$

Es ist dieses Salz ein basisches Octaminsulfat von genau derselben Zusammensetzung wie das schwefelsaure Fuskokobaltiak Fremy's, es unterscheidet sich aber von diesem durch seine Unlöslichkeit in Wasser, ferner dadurch, dass es sich in concentrirter Salzsäure mit bräunlich-grüner Farbe löst, aus welcher Lösung Quecksilberchlorid ein braunes, im Fällungsmittel und Salzsäure ganz unlösliches Doppelsalz fällt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe auf und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser allmälig unverändert wieder aus. Erwärmt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelinde, so geht die braune Farbe derselben in eine kirschrothe über; beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkohol erhält man nun nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern in Wasser leicht lösliches, neutrales Octaminsulfat. Ich führe von dem unlöslichen Sulfat hier keine Analysen an, da ich es in einer später folgenden Abhandlung bei den Octaminsalzen ausführlicher zu besprechen gedenke.

Ich erwähnte oben, dass wenn man in die Lösung, aus welcher salpetersaures Oxykobaltiak sich abgeschieden hat, länger, als zur Bildung desselben nöthig ist, Luft einleitet, das Salz wieder zersetzt wird. Aus 20 Grm. Kobaltnitrat dargestelltes Oxykobaltiaksalz war erst nach ungefähr 15-stündigem Durchleiten von Luft verschwunden; die ammoniakalische Lösung

wurde filtrirt und der auf dem Filter zurückbleibende braunschwarze Niederschlag mit kalter concentrirter Salzsäure digerirt, wobei Kobaltoxydhydrat in Lösung ging und ein Gemenge von gelbem Decaminchlorid und Luteochlorid zurückblieb. (Gefunden: $NH_3 = 34 \cdot 05\%$. $Cl = 40 \cdot 46\%$.) Das ammoniakalische Filtrat war röthlichbraun gefärbt; eine Probe desselben gab mit Salzsäure in der Kälte ohne Aufbrausen einen dunkelvioletten Niederschlag, nach längerem Stehen schieden sich auch grüne Nadeln und Melanokobaltchlorid ab. Es wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, nach 24 Stunden von dem syrupösen braunrothen Niederschlag decantirt und letzterer mit wenig kaltem Wasser behandelt, worin er sich leicht mit brauner Farbe löste.

Eine Probe dieser Lösung gab mit Salzsäure einen Niederschlag, der aus rubinrothen und aus dunkelgrünen Nadeln bestand; letztere lösten sich in Wasser leicht zu einer blauvioletten Flüssigkeit, in welcher Salpetersäure keinen Niederschlag hervorbrachte, Sublimatlösung dagegen eine blättrig-krystallinische Fällung erzeugte.

Der Rest der wässerigen Auflösung wurde in das doppelte Volumen Alkohol eingetragen; da hierbei starke Trübung, aber kein Niederschlag sich bildete, wurden einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, worauf sofort eine flockig-käsige Abscheidung erfolgte. Es wurde filtrirt, der röthlichbraun gefärbte Niederschlag mit Alkohol gewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse desselben führte zu einem basischen Kobalthexaminnitrat von der Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_6(OH)_3 . (NO_3)_3 + 2 H_2O.$$

1. 0·4431 Grm. verloren bei 100—110° 0·0348 Grm $= 7 \cdot 85\%$ und gaben beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0·2873 Grm. $CoSO_4 = 24 \cdot 68\%$ Kobalt.
2. 0·5060 Grm. gaben 0·3292 Grm. $CoSO_4 = 24 \cdot 76\%$ Kobalt.
3. 0·4711 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 11·65 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) $= 20 \cdot 299\%$ Ammoniak.
4. 0·4890 Grm. sättigten bei der Destillation mit Barytwasser 12·15 CC. derselben Schwefelsäure $= 20 \cdot 396\%$ Ammoniak; der Destillationsrückstand wurde mit Kohlensäure gesättigt

aufgekocht, filtrirt und aus dem Filtrate das Baryum als Sulfat gefällt; es wurden 0·3471 Grm. $BaSO_4$ erhalten $= 32·90\%$ N_2O_5.

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	23·93	24·68	24·76
Ammoniak...	20·69	20·299	20·396
Salpetersäure (N_2O_5).	32·86	—	32·90
Wasser	7·30	7·85	—

Die vom syrupösen Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gefällt; beim Übergiessen des Niederschlages mit Wasser löste sich Roseokobaltchlorid auf, während grauschwarzes Melanochlorid zurückblieb.

Um zu untersuchen, welche Körper sich bei langsamer Zersetzung des salpetersauren Oxykobaltiaks bilden, wurden 20 Grm. Kobaltnitrat wie bei den früheren Versuchen in Oxykobaltiak übergeführt und die Krystalle mit der Mutterlauge im lose verschlossenen Kolben bis zur vollständigen Zersetzung stehen gelassen. Nach Fremy soll es sich hierbei allmälig in Luteokobaltnitrat umwandeln. In der That war schon nach 2—3 Tagen die Bildung eines gelben Salzes zu bemerken, dessen Menge täglich zunahm, so dass die braunen Krystalle des salpetersauren Oxykobaltiaks sich in gelbe blättrige Kystalle umzuwandeln schienen. Nach 7-tägigem Stehen war kein Oxykobaltiak salz mehr wahrnehmbar; die Flüssigkeit wurde filtrirt, die gelben, aus quadratischen Blättchen bestehenden Kryställchen mit Ammoniak und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab 28·93% Ammoniak und 17·01% Kobalt; Luteokobaltnitrat verlangt 29·39% Ammoniak und 17·00% Kobalt.

Das ammoniakalische Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Alkohol bis zur bleibenden starken Trübung versetzt; nach 24-stündigem Stehen wurde vom Niederschlage abfiltrirt. Letzterer war ein Gemenge von Roseokobaltsulfat und dem braunrothen krystallinischen Sulfat $Co_2(NH_3)_8(OH)_2(SO_4)_2 + 3H_2O$, welche durch Behandlung mit Wasser von einander getrennt werden konnten. Das Filtrat gab auf Zusatz von mehr Alkohol zunächst einen hellrothen, krystallinischen

Niederschlag von Roseokobaltsulfat; nachdem von diesem wieder abfiltrirt worden war, erzeugte Alkohol im Filtrate keinen krystallinischen Niederschlag mehr, sondern einen syrupösen von braunrother Farbe; die über letzterem befindliche Flüssigkeit setzte nach längerem Stehen nur Kobaltoxydulammonsulfat ab. Der syrupöse Niederschlag wurde durch nochmaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, dann über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben. Da die Analyse desselben zu keiner passenden Formel führte, wurde er in Wasser gelöst; hierbei blieb ein geringer Rückstand, der an seinem Verhalten zu Salzsäure und Sublimatlösung als das unlösliche basische Octaminsulfat erkannt wurde. Die von diesem abfiltrirte wässerige Lösung wurde mit concentrirter Salzsäure im Überschuss versetzt. Nach mehrstündigem Stehen bildete sich ein aus kleinen schwarzen Nädelchen bestehender Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit war nach 24 Stunden nur noch blassroth gefärbt. Die Analyse dieses schwarzen Salzes führte zur Formel:

$$Co_2(NH_3)_7 . Cl_5 . H_2O.$$

Die Formel würde auf wasserhaltiges Melanokobaltchlorid stimmen, doch verhält sich das neue, schwarze Salz wesentlich verschieden. Es besteht aus 12 Mm. langen, kohlschwarzen Krystallen, von denen nur die grösseren im durchfallenden Lichte dunkellauchgrün aussehen. Melanokobaltchlorid auf gleiche Weise aus dem Sulfat dargestellt, bildet ein dunkelviolettgraues Pulver, in welchem mit blossem Auge keine Krystalle zu sehen sind. Ferner löst sich das neue, schwarze Salz in Wasser viel schwerer auf, die Lösung ist schmutziggrün gefärbt, zersetzt sich beim Erwärmen sehr schnell unter Bildung von Kobaltoxydulsalz, und gibt mit Sublimatlösung nicht das für Melanokobaltchlorid charakteristische, aus feinen, langen, bräunlichrothen Nadeln bestehende Doppelsalz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist bräunlichgrün gefärbt, während Melanokobaltchlorid sich mit bräunlichrother bis kirschrother Farbe löst.

Da dieses neue Salz nur in geringer Menge sich bildet, habe ich vorläufig nur dessen Formel festgestellt, theile jedoch auch diese nur unter Reserve mit und hoffe, in nächster Zeit ausführlicher über dasselbe berichten zu können.

Schwefelsaures Oxykobaltiak. Die Darstellung dieses Salzes gelingt nach Fremy nur, wenn man die Luft langsam auf die ammoniakalische Kobaltsulfatlösung einwirken lässt. Meine Versuche ergaben, dass es sich noch leichter bildet, als das Nitrat. 20 Grm. krystallisirtes Kobaltsulfat wurden in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung in 100 Grm. Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewichte 0·912 eingetragen, bis zur vollständigen Lösung des Kobaltsalzes erwärmt, dann abgekühlt und Luft durchgesogen. Man beobachtet sofort an der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Gefässwänden die Entstehung kleiner dunkelgrüner Kryställchen; die Oxydation ist in zwei Stunden beendet, man unterbricht dann den Luftstrom, da das schwefelsaure Oxykobaltiak sich sonst weit schneller zersetzt, als das Nitrat. Es wurde auf einem Filter mit Ammoniak gewaschen (worin es so wenig löslich ist, dass das Filtrat nahezu farblos abläuft), gut abgesogen und zwischen Filtrirpapier abgepresst oder 2—3 Stunden über Schwefelsäure getrocknet. Aus 20 Grm. Kobaltsulfat wurden durchschnittlich 13 Grm. schwefelsaures Oxykobaltiak erhalten; es bildet dieses dunkelbraune, nahezu schwarze prismatische Krystalle, die etwas beständiger sind, als das Nitrat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0·4500 Grm. verloren, bei 120° bis zum constanten Gewichte erhitzt, 0·0770 Grm. = 17·33%, und gaben beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0·2405 Grm. $CoSO_4$ = 20·34% Kobalt.
2. 0·6207 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 21·2 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 NH_3), hieraus ergeben sich 18·03% Ammoniak.
3. 0·5134 Grm. auf gleiche Weise behandelt neutralisirten 17·5 Grm. derselben Schwefelsäure = 27·98% Ammoniak; der Destillationsrückstand gab nach Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum 0·4132 Grm. $BaSO_4$ = 27·63% SO_3.
4. 0·4152 Grm. einer anderen Bereitung sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 14·2 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·008436 Grm. NH_3) = 28·85% Ammoniak; der Rückstand gab 0·3304 Grm. $BaSO_4$ = 27·32% SO_3.

5. 0·3747 Grm. wurden im Kohlensäurestrom mit verdünnter Schwefelsäure (1 10) längere Zeit gekocht und der entweichende Sauerstoff über Kalilauge aufgefangen. Es wurden von diesem 15·6 CC. bei 752 Mm. Barometerstand und 20° C. erhalten, woraus sich der Sauerstoffgehalt zu 5·36% berechnet. In der gekochten Lösung war das Kobalt als Oxydulsulfat enthalten.
6. 0·3390 Grm. wurden im Kohlensäurestrom mit Wasser gekocht; das Sauerstoffgas wurde erst durch verdünnte Schwefelsäure geleitet, dann über Kalilauge aufgefangen. Hiebei wurden erhalten 11·35 CC. Gas bei 750·5 Mm. Barometerstand und 17·0° C.; der Destillationsrückstand wurde mit Jodkalium und verdünnter Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit (1 CC. = 0·012576 Grm. Jod) titrirt, wobei 6·3 CC. nöthig waren. Hieraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu 4·36% als Gas, 1·47% an Kobalt gebunden, somit im Ganzen 5·83% Sauerstoff mehr, als dem Kobaltoxydul entsprechen würden.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix} \right\} . 2\ SO_4 + 3\ H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden			
Kobalt .	20·21	20·34	—	—	—
Ammoniak .	29·11	28·03	27·98	28·85	—
Schwefelsäure	27·40	—	27·63	27·32	—
Sauerstoff	5·48	—	—	5·36	5·83

Wird das schwefelsaure Oxykobaltiak im Luftbade auf 110—120° erhitzt, so wird es braunroth, verliert Wasser, Ammoniak und seinen Hyperoxydsauerstoff. Im Versuch (1) betrug der Gewichtsverlust 17·33%.

In einem anderen Versuche wurden 3·0113 Grm. in einem Schiffchen im Luftstrome auf 110° erhitzt; die entweichenden Dämpfe wurden durch verdünnte Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) geleitet und sättigten 20·0 CC. derselben = 5·45% Ammoniak; der Gewichtsverlust betrug im Ganzen 0·5430 Grm. = 18·03%.

Nach der Gleichung:

$$Co_2\,(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}.\;2\,SO_4+3\,H_2O=Co_2\;(NH_3)_8\,.(OH)_2\,.$$
$$2\,SO_4+3H_2O+2NH_3+O$$

sollte das Salz einen Gewichtsverlust von 17·81⁰/₀ erleiden, wovon 5·82⁰/₀ auf das Ammoniak entfallen. Die Zersetzung erfolgt somit nahezu genau nach der angegebenen Gleichung; der Rückstand besteht auch in der That aus schwefelsaurem Fuskokobaltiak. Er wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit einem Gemenge von Ammoniak und Alkohol gefällt; der syrupöse Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt.

1. 0·5243 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 16·35 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 25·59⁰/₀ Ammoniak; der Rückstand wurde mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, die Menge des Baryumsulfats betrug 0·4798 Grm. = 31·42⁰/₀ SO_3.
2. 0·3503 Grm. gaben 0·2113 Grm. $CoSO_4$ = 22·96⁰/₀ Kobalt

Berechnet für $Co_2\,(NH_3)_8\,(OH)_2.\,2\,SO_4+3\,H_2O$		Gefunden	Fremy fand:		
Kobalt .	22·10	22·96	21·8	22·0	23·6
Ammoniak	25·47	25·59	25·6	—	—
Schwefelsäure .	29·96	31·42	31·5	—	—

Dieselbe Zersetzung wie durch Erhitzen erleidet das schwefelsaure Oxykobaltiak auch, wenn man es durch längeres Durchsaugen von Luft in der Flüssigkeit, aus welcher es sich abgeschieden hat, wieder zersetzt. Aus 20 Grm. Kobaltsulfat dargestelltes Oxykobaltiaksalz war nach drei Stunden vollständig verschwunden; die Flüssigkeit wurde sofort mit Alkohol gefällt, der syrupartige Niederschlag wieder in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, abermals mit Alkohol versetzt und der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0·6468 Grm. gaben 0·3935 Grm. $CoSO_4$ = 23·15⁰/₀ Kobalt.
2. 0·3725 Grm. sättigten bei der Destillation mit Natronlauge 11·5 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 25·34⁰/₀ Ammoniak.

3. 0·3430 Grm. gaben 0·2850 Grm. $BaSO_4 = 26·02\%$ SO_3. Wenngleich in diesem Falle der Schwefelsäuregehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, unterliegt es doch keinem Zweifel, dass sich Fuskokobaltiak gebildet hat.

Bei der Einwirkung der Luft auf eine verdünnte, ammoniakalische Kobaltsulfatlösung (10 Grm. Kobaltsulfat, 50 Grm. Ammoniak, 50 Grm. Wasser) bildet sich ebenfalls Oxykobaltiaksalz; dieses scheidet sich jedoch nicht ab, sondern scheint in dem Maasse als es sich bildet, wieder zersetzt zu werden. In der Flüssigkeit bilden sich sehr bald ölartige, rothbraune Tropfen (wahrscheinlich Fuskokobaltiaksalz), welche nach ungefähr 12stündiger Einwirkung der Luft verschwinden. Nach 2—3 Tagen sind in der Flüssigkeit fast nur Roseo- und Luteokobaltsulfat enthalten.

Salzsaures Oxykobaltiak. Dieses ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Ammoniak und seiner Zersetzbarkeit in feuchtem Zustande etwas schwieriger darzustellen, als die vorhergehenden Salze. Fremy erhielt durch Sättigung einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit Salmiak einen aus gelben, prismatischen Krystallen bestehenden Niederschlag, den er wegen seiner Zersetzbarkeit durch kaltes Wasser für das salzsaure Oxykobaltiak hielt; er analysirte denselben aber nicht, da er ihn nur mit Luteokobaltchlorid gemengt erhalten konnte.

Zur Darstellung des salzsauren Oxykobaltiaks verfuhr ich folgendermassen:

20 Grm. krystallisirtes Kobaltchlorür wurden in 50 Grm. Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewichte 0·912 eingetragen, durch gelindes Erwärmen gelöst, hierauf die Lösung abgekühlt, wobei Kobaltchlorürammoniak als blassrothes krystallinisches Pulver sich abschied, und Luft eingeleitet, bis dieses vollkommen verschwunden war, was 2—$2^1/_2$ Stunden in Anspruch nahm. Die dunkelbraune Lösung wurde nun mit Salmiak gesättigt, vom ungelösten Salmiak abfiltrirt und mit Alkohol versetzt. Anfangs schied sich das Oxykobaltiaksalz als flüssiges Harz aus, wurde aber mit dem Alkoholzusatz fortgefahren, die Flüssigkeit geschüttelt und mit einem Glasstab das Harz von den Gefässwänden abgerieben, so wurde das salzsaure Oxykobaltiak als braunschwarze, krümmelige Masse erhalten. Die Flüssigkeit

wurde vom Niederschlag abgegossen, dieser mehrere Male mit neuen Mengen Alkohol geschüttelt und abgeschlemmt, sodann auf ein Filter gebracht, gut abgesogen, rasch zwischen Filtrirpapier abgepresst und 1 bis 2 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Hatte man nicht zu viel Alkohol zugesetzt und filtrirt die abgegossene alkoholische Flüssigkeit, so scheidet sich bisweilen das salzsaure Oxykobaltiak nach $^1/_2$stündigem Stehen in Form kleiner, grünlichbrauner, irisirender Blättchen aus.

Auch auf Zusatz von Alkohol allein lässt sich das salzsaure Oxykobaltiak aus einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung abscheiden, man erhält es aber auf diese Weise in Form eines dünnflüssigen, dunkelbraunen Syrups, welcher nach mehrmaligem Verreiben mit starkem Alkohol wohl sehr zähflüssig, aber nicht fest erhalten werden kann. Über Schwefelsäure trocknet er zu einer leicht zerreiblichen schwammigen Masse ein, die jedoch bereits etwas Ammoniak verloren hat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

A. Mit Chlorammonium und Alkohol gefällt, 2 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0·3435 Grm. gaben 0·2123 Grm. $CoSO_4$ = 23·52% Kobalt.
2. 0·2800 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 11·7 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 34·30% Ammoniak; der Rückstand gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat 0·3567 Grm. Chlorsilber und 0·0008 Grm. metall. Silber, hieraus ergibt sich der Chlorgehalt zu 31·61%.

B. Mit Alkohol allein gefällt; harzige Masse, 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0·4002 Grm. gaben 0·2717 Grm. $CoSO_4$ = 25·84% Kobalt.
2. 0·3087 Grm. gebrauchten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 11·95 CC. derselben Schwefelsäure zur Sättigung, hieraus berechnet sich das Ammoniak zu 31·77%.

C. Grünlichbraune Blättchen, zwischen Papier abgepresst.

1. 0·3565 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 15·15 CC. Schwefelsäure von der angegebenen Concentration, hieraus ergibt sich der Ammoniakgehalt zu 34·88%; der Destillationsrückstand gab bei der Fällung des Chlors mit Silbernitrat 0·4332 Grm. Chlorsilber und 0·0015 metall. Silber, mithin 30·199% Chlor.

Aus diesen Zahlen ergibt sich für das salzsaure Oxykobaltiak die Formel:

$$Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix}\right\}.Cl_4.$$

	Berechnet	Gefunden		
		A.	*B.*	*C.*
Kobalt.	24·58	23·52	25·84	—
Ammoniak	35·42	34·30	31·77	34·88
Chlor.	29·58	31·61	—	30·199

Die Ausbeuten an salzsaurem Oxykobaltiak sind recht gute, ich habe aus 30 Grm. Kobaltchlorür ungefähr 20 Grm. desselben erhalten; so grosse Mengen sind jedoch schwer vor rascher Zersetzung zu bewahren, da sie zu lange Zeit zum Trocknen brauchen. Sie gehen über Schwefelsäure oder an der Luft sehr bald in ein bräunlichrothes Salz über, welches nur noch Spuren von Oxykobaltiaksalz enthält. Ein eben solches Salz scheidet sich nach mehrstündigem Stehen aus den vom salzsauren Oxykobaltiak abgegossenen Flüssigkeiten in Form kleiner bräunlichrother Blättchen ab. Diese beiden Körper sind das erste Zersetzungsproduct des salzsauren Oxykobaltiaks, sie unterscheiden sich von diesem durch einen Mindergehalt von 1 Atom Sauerstoff, verlieren leicht zwei Mol. Ammoniak, wobei sie offenbar in salzsaures Fuskokobaltiak übergehen, wie sich aus der Analyse der bräunlichrothen Blättchen ergibt:

	Gefunden	Berechnet für		
		a.	*b.*	*c.*
Kobalt.	24·08	24·48	25·37	24·38
Ammoniak	31·88	35·26	32·90	28·10
Chlor.	30·37	29·46	30·53	29·34
Gewichtsverlust bei 100°	7·32	10·78	7·52	11·15

a. $= Co_2 . (NH_3)_{10} . (OH)_2 . Cl_4 + H_2O$
b. = Ubergangsproduct: $Co_2 . (NH_3)_9 . (OH)_2 . Cl_4 + H_2O$
c. $= Co_2 . (NH_3)_8 . (OH)_2 . Cl_4 + 3 H_2O$.

Jodwasserstoffsaures Oxykobaltiak. Versetzt man eine oxydirte ammoniakalische Kobaltchlorürlösung mit einer kaltgesättigten wässerigen Jodkaliumlösung, so entsteht sofort ein schwer löslicher grüner, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher das den vorher beschriebenen Salzen entsprechende Jodid ist. Das Salz wurde mit concentrirter Jodkaliumlösung, dann mit Alkohol gewaschen und auf einer Thonplatte an freier Luft getrocknet. Es ist das beständigste Oxykobaltiaksalz, verändert sich an der Luft nicht und wird erst durch viel Wasser unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung eines grünen, flockigen, basischen Salzes zersetzt. Concentrirte Jodkaliumlösung zersetzt es in der Kälte nicht, daher es mit derselben ausgewaschen werden kann. Auch aus dem Nitrate lässt es sich erhalten durch Verreiben des fein gepulverten Salzes mit Jodkaliumlösung, doch ist eine mehrmalige Behandlung und längeres Digeriren nöthig, um alle Salpetersäure durch Jodwasserstoffsäure zu ersetzen.

Die Analyse des Salzes führte zur Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} . \left\{ \begin{matrix} OH \\ O . OH \end{matrix} \right\} J_4$$

1. 0·5413 Grm. gaben 0·2093 Grm. $CoSO_4 = 14·72\%$ Kobalt.
2. 0·5925 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 13·65 CC. Schwefelsäure (1 CC. $= 0·008436$ Grm. $NH_3) = 19·44\%$ Ammoniak.
3. 0·3117 Grm. wurden mit wässeriger Weinsäurelösung digerirt, dann mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt; es wurden erhalten 0·3400 Grm. Jodsilber und 0·0020 Grm. metall. Silber, mithin 59·70% Jod.
4. 0·4100 Grm. einer anderen Darstellung gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0·4525 Grm. Jodsilber und 0·0010 Grm. metall. Silber, hieraus ergibt sich der Jodgehalt zu 59·93%.

5. 0·2930 Grm. gaben 0·3212 Grm. Jodsilber und 0·0026 Grm. metall. Silber = 60·28% Jod.
6. 0·4184 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 9·6 CC. obiger Schwefelsäure = 19·36% Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	13·95	14·72	—	—
Ammoniak .	20·09	19·44	—	19·36
Jod	60·05	59·70	59·93	60·28

Verdünnte Säuren zerlegen das Jodid sofort unter Sauerstoffentwickelung und Jodausscheidung; concentrirte Salpetersäure scheidet Jod aus und gibt beim Kochen nur Luteokobaltnitrat, verdünnte Salpetersäure gibt das grüne Nitrat der Maquenne'schen Reihe.

Die Ausbeute ist eine ganz gute; es wurde meistens eine dem Gewichte des angewandten Kobaltchlorürs gleiche Gewichtsmenge an jodwasserstoffsaurem Oxykobaltiak erhalten.

Verhalten der Oxykobaltiake gegen Säuren.

Fremy gibt an, dass die Oxykobaltiake beim Behandeln mit Säuren unter Sauerstoffentwickelung in Kobaltoxydulsalze übergeführt werden; nur beim Erwärmen des Nitrates mit Salpetersäure erhielt er Roseokobaltnitrat. Im Jahre 1883 beschrieb Maquenne ein Salz, das er durch Einwirkung eines Gemenges gleicher Raumtheile Schwefelsäure, Alkohol und Wasser auf schwefelsaures Oxykobaltiak und darauf folgendes Verdünnen mit Chlorwasser erhalten hatte. Aus diesem Sulfat stellte er auch ein Chlorid und ein leicht zersetzbares Nitrat dar; die Formeln, die er für die analysirten Verbindungen aufstellt, habe ich schon oben angegeben.

Meine Versuche bestätigen im Allgemeinen Maquenne's Angaben, doch verläuft die Einwirkung der Säuren auf die verschiedenen Oxykobaltiaksalze nicht in gleicher Weise. Besonders charakteristisch ist die Einwirkung der Salpetersäure, da diese mit allen schliesslich dasselbe Product gibt, dessen Bildung wegen der geringen Löslichkeit in Salpetersäure sehr gut als Reaction auf Oxykobaltiake dienen kann.

Saure Salze der Oxykobaltiake.

Übergiesst man das Nitrat, Sulfat oder Chlorid des Oxykobaltiaks mit Schwefelsäure (1 1), concentrirter Salpeter- oder Salzsäure, so beobachtet man zunächst, dass sie ihre braunschwarze Farbe verlieren und eine zinnoberrothe bis bräunlichviolette Farbe annehmen, ohne dass Sauerstoffgas entweicht. Auch Maquenne gibt an, dass das schwefelsaure Oxykobaltiak beim Eintragen in ein Gemenge gleicher Raumtheile Schwefelsäure, Alkohol und Wasser sich roth färbt.

Diese Farbenänderung rührt nun daher, dass die Oxykobaltiake in saure Salze übergehen, die aber sehr leicht sich zersetzen; am beständigsten ist das saure Sulfat.

Saures schwefelsaures Oxykobaltiak. Ich erhielt es beim Eintragen des fein gepulverten neutralen Salzes in ein abgekühltes Gemenge gleicher Raumtheile concentrirter Schwefelsäure und Wasser. Nach 5 bis 6 Minuten wurde das Salz auf ein Filter gebracht, mit Schwefelsäure derselben Concentration und hierauf mit Alkohol gewaschen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0·3012 Grm. gaben 0·1285 Grm. $CoSO_4 = 16{\cdot}24\%$ Kobalt,
2. 0·2998 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 8·15 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·008436 Grm. NH_3) = 12·93% Ammoniak und gaben 0·3790 Grm. $BaSO_4 = 43{\cdot}40\%$ SO_3.

Hieraus ergibt sich die Formel:

$$Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix}\right\}.4\,SO_4H.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt.	16·25	16·24
Ammoniak	23·42	22·93
Schwefelsäure....	44·08	43·40

Bei einer zweiten Bereitung, als zur Darstellung desselben ein Gemenge gleicher Volumina Schwefelsäure, Alkohol und Wasser genommen wurde, erhielt ich es auch im wasserhaltigen Zustande.

1. 0·4747 Grm. gaben 0·1827 Grm. $CoSO_4 = 14{\cdot}65\%$ Kobalt.

2. 0·4003 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 9·58 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·008436 Grm. NH_3) = 20·19% Ammoniak, und gaben 0·4615 Grm. $BaSO_4$ = 39·58% Schwefelsäure.

Die Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix} \right\} . 4\,SO_4H + 4\,H_2O.$$

	Verlangt	Gefunden
Kobalt.....	14·78	14·65
Ammoniak	21·30	20·19
Schwefelsäure	40·10	39·58

Das saure schwefelsaure Oxykobaltiak besitzt eine zinnoberrothe Farbe; beim Liegen an der Luft erleidet es bei 10 bis 13° C. keine Veränderung, steigt aber die Temperatur auf 20° C., so wird es grün. Durch Wasser wird es sofort unter lebhafter Sauerstoffentwickelung zersetzt, wobei es in Kobaltoxydulsulfat übergeht; nur geringe Mengen bleiben als Kobaltammoniumsalz in Lösung, da concentrirte Salpetersäure nach 1 bis 2tägigem Stehen einen schwachen, aus kleinen graugrünen Nadeln bestehenden Niederschlag gibt. Beim Kochen mit Wasser erhält man ausschliesslich Oxydulsalz.

Bei Aufstellung der Formel des sauren schwefelsauren Oxykobaltiaks wäre man vielleicht, in Anbetracht der überschüssigen Schwefelsäure, geneigt, die Hydroxylgruppe zu eliminiren und dem Salze die Formel:

$$Co_2O_2 . (NH_3)_{10} . 4\,SO_4H + H_2O$$

zu geben; ich glaube aber, dass die Hydroxylgruppe ganz gut auch in einem sauren Salze bestehen kann und verweise auf die Rhodo- und Erythrochromsalze Jörgensen's, welche auch in saurer Lösung die Hydroxylgruppe nicht gegen Säureradicale austauschen; ferner habe ich in der vorliegenden Arbeit auch ein Sulfat von der Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_8 . (OH)_2 . 2\,SO_4 + 3\,H_2O$$

erwähnt, das ich aus den Mutterlaugen des salpetersauren Oxykobaltiaks erhalten habe, und welches sich in kalter con-

centrirter Schwefelsäure löst, aber durch Wasser aus dieser Lösung zum grössten Theile unverändert wieder herausgefällt werden kann. Bei Annahme der Hydroxylgruppe erklärt sich auch besser die Zersetzbarkeit dieser sauren Salze und die Leichtigkeit, mit welcher sie in die grünen Maquenne'schen Salze übergehen.

Saures salpetersaures Oxykobaltiak. Man erhält es durch Eintragen von gepulvertem salpetersauren Oxykobaltiak in concentrirte Salpetersäure; nach $^1/_4$ bis $^1/_2$stündiger Einwirkung hatte dasselbe eine bräunlichrothe Farbe angenommen. Es wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, einige Zeit auf einer Thonplatte ausgebreitet, dann zwischen Filtrirpapier rasch abgepresst und sofort in gewogene und mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Röhrchen eingefüllt. Das saure salpetersaure Salz zerlegt sich nämlich sehr bald, so wie es trocken geworden ist, und nimmt unter Abgabe weisser saurer Dämpfe eine grüne Farbe an. Die Zusammensetzung desselben entspricht nicht der eines dem sauren Sulfat analogen salpetersauren Salzes, indem es nur ein $^5/_4$ saures Salz ist.

1. 0·5580 Grm. gaben 0·2422 Grm. $CoSO_4 = 16{\cdot}52\%$ Kobalt.
2. 0·5275 Grm. gaben bei Zersetzung mit Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure und Fällen des Baryumnitrats mit Schwefelsäure 0·4598 Grm. $BaSO_5 = 40{\cdot}40\%\ N_2O_5$.
3. 0·4495 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0·2060 Grm. $CoSO_4 = 17{\cdot}44\%$ Kobalt.
4. 0·5885 Grm. gaben 0·4960 Grm. $BaSO_4 = 39{\cdot}07\%\ N_2O_5$.

Hieraus ergibt sich die Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix} \right\} . 4NO_3 . HNO_3 + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	17·22	16·52	17·44
Salpetersäure ..	39·42	40·40	39·07

Andere saure Salze. Bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf salzsaures Oxykobaltiak entsteht ebenfalls ein saures, rothbraun gefärbtes Salz, dieses zersetzt sich aber sehr schnell,

selbst in der sauren Flüssigkeit, unter lebhafter Sauerstoffentwickelung.

Lässt man concentrirte Salzsäure auf salpetersaures oder schwefelsaures Oxykobaltiak, oder Salpetersäure auf letzteres einwirken, so erhält man Verbindungen mit zwei verschiedenen Säuren. Ich habe diese sehr leicht zersetzbaren Verbindungen zu dem Zwecke dargestellt, um nachzuweisen, dass auch durch Einwirkung von Salpeter- oder Salzsäure zweifach saure Salze entstehen.

Salzsaures Chloridsulfat wurde durch Eintragen von schwefelsaurem Oxykobaltiak in concentrirte Salzsäure erhalten.

1. 0·1880 Grm. gaben 0·0809 Grm. $CoSO_4$ = 16·38% Kobalt.
2. 0·8826 Grm. gaben 0·3630 Grm. Chlorsilber und 0·0030 Grm. metall. Silber = 32·13% Chlor.

Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10}\cdot\left\{\begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} SO_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 4\,HCl.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	18·13	16·38
Chlor	32·72	32·13

Salpetersaures Nitratsulfat wurde durch Eintragen von schwefelsaurem Oxykobaltiak in Salpetersäure erhalten.

1. 0·5253 Grm. gaben 0·2070 Grm. Kobaltsulfat = 15·00% Kobalt.
2. 0·4113 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 10·6 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·008436 Grm. NH_3) = 21·74% Ammoniak.
3. 0·4338 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0·1751 Grm. $CoSO_4$ = 15·36% Kobalt.

Formel:

$$Co_2\cdot(NH_3)_{10}\cdot\left\{\begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} SO_4 \\ 2\,NO_3 \end{matrix}\right\} + 4\,HNO_3$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt .	14·57	15·00	15·36
Ammoniak . .	20·99	21·74	—

Salzsaures Chloridnitrat entsteht bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf salpetersaures Oxykobaltiak.

1. 0·3148 Grm. gaben 0·1330 Grm. $CoSO_4$ = 16·08% Kobalt.
2. 0·2815 Grm. gaben 0·3205 Grm. Chlorsilber und 0·0025 metall. Silber = 28·46% Chlor.

Formel:

$$Co_2 \cdot (NH_3)_{10} \cdot \begin{Bmatrix} OH \\ O.OH \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2\,NO_3 \\ 2\,Cl \end{Bmatrix} + 4\,HCl.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	17·38	16·08
Chlor	31·37	28·46

Bei Annahme von drei Mol. H_2O in diesem Salze stimmen die gefundenen Zahlen besser mit den berechneten (Co = 16·09, Cl = 29·05) überein.

Diese gemischten sauren Salze besitzen eine bräunlich-violette Farbe und zersetzen sich in trockenem Zustande sehr rasch, wobei sie grün werden. Das salpetersaure Nitratsulfat stösst hiebei unter Wärmeentwickelung dicke weisse Dämpfe aus, welche sich an den Wandungen des Glasröhrchens unter Bildung kleiner Krystalle von Ammoniumnitrat condensiren; ebenso überzieht sich das grüne Product mit einer dünnen weissen Salzschichte. Im Röhrchen ist nach beendeter Reaction etwas Sauerstoffgas nachweisbar, hinlänglich, um einen in dasselbe eingeführten glimmenden Span zur Entzündung zu bringen.

Wenngleich ich diese Körper nicht einer vollständigen Analyse unterworfen habe, glaube ich doch, dass obige Zahlen deren Existenz zur Genüge beweisen.

II. Anhydro-Oxykobaltiake.

Von den Salzen dieser Reihe hat Maquenne das Sulfat, das Chlorid und das Nitrat dargestellt, jedoch nur die ersteren beiden analysirt. Die von ihm aufgestellten Formeln kann ich aber nicht ganz bestätigen. Maquenne hat beispielsweise nicht angegeben, wie er den Wassergehalt der Salze bestimmte; wahrscheinlich brachte er den Gewichtsverlust bei 100° als

Wasser in Rechnung. Dieses ist wenigstens für das Chlorid nicht richtig, da dasselbe bei dieser Temperatur nicht blos Krystallwasser, sondern auch Ammoniak und Sauerstoff verliert, was Maquenne übersehen zu haben scheint. Der Rückstand enthält kein Oxykobaltiak mehr, sondern nur Purpureo- und Luteokobaltsalz.

Was die Formel im Allgemeinen anbetrifft, so betrachtet sie Maquenne als saure Oxykobaltiake; diese Ansicht dürfte nun, nachdem ich im Vorhergehenden die sauren Oxykobaltiaksalze beschrieben habe, wohl nicht mehr haltbar sein. Ihre Entstehung erklärt sich unter Zugrundelegung meiner Formeln nach folgender Gleichung:

$$Co_2(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix} OH \\ O.OH \end{matrix}\right\}.Cl_4 + HCl = Co_2(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix} Cl \\ O.OH \end{matrix}\right\}Cl_4 + H_2O.$$

Da man also annehmen kann, dass diese Salze bei Einwirkung von Säuren auf Fremy's Oxykobaltiaksalze unter Austritt von Wasser entstehen, habe ich mir erlaubt, sie als eine neue Reihe von Kobaltammoniumverbindungen, zum Unterschiede von den Oxykobaltiaken, mit dem Namen Anhydro-Oxykobaltiake zu belegen.

Salpetersaures Anhydro-Oxykobaltiak. Ich beginne mit diesem Salze, da es das am leichtesten darstellbare Derivat dieser Reihe ist. Man erhält es stets bei der Einwirkung von Salpetersäure sowohl auf Oxykobaltiaksalze, als auch auf andere Salze dieser Reihe. Am zweckmässigsten stellt man es aus dem salpetersauren Oxykobaltiak dar, indem man dieses in ein Gemenge gleicher Raumtheile concentrirter Salpetersäure und Wasser einträgt, einige Zeit in der Kälte digerirt und dann bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Man kühlt hierauf die blauviolette Flüssigkeit ab und filtrirt. Auf dem Filter bleibt das Nitrat als blaugrauer feinkrystallinischer Niederschlag zurück; das Filtrat ist roth gefärbt und enthält Roseokobaltnitrat, welches beim Stehen in Form kleiner rother Krystalle sich abscheidet. Das erhaltene blaugraue Nitrat kann aus salpetersäurehältigem Wasser umkrystallisirt werden; es schiesst beim Erkalten der Lösung in feinen, langen, lauchgrünen Nadeln an, welche bei Gasbeleuchtung schön grasgrün aussehen. In reinem Wasser

löst es sich wenig mit grüner Farbe auf, die Lösung zersetzt sich aber schon nach wenigen Minuten unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat. In säurehältiger Lösung kann es andauernd gekocht werden, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man es im trockenen Zustande auf 100 bis 120°, so wird es unter Ammoniakverlust zunächst violett, schliesslich blassroth und löst sich dann in Wasser mit röthlichgelber Farbe. Diese Lösung entwickelt beim Erwärmen mit Natronlauge keinen Sauerstoff mehr; mit concentrirter Salzsäure gibt sie erst einen rothen Niederschlag von Purpureokobaltchlorid, dann einen gelben von Luteokobaltchlorid.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0·2467 Grm. verloren bei 110° C. 0·0208 Grm. = 8·43% und gaben 0·1217 Grm. $CoSO_4$ = 18·77% Kobalt.
2. 0·3147 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 9·85 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 25·69% Ammoniak.
3. 0·2022 Grm. einer anderen Bereitung sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 6·55 CC. derselben Schwefelsäure = 26·59% Ammoniak.
4. 0·3857 Grm. sättigten bei der Destillation mit Barytwasser 12·4 CC. Schwefelsäure = 26·39% Ammoniak; der Destillationsrückstand wurde mit Kohlensäure gesättigt, gekocht, filtrirt und im Filtrate der an Salpetersäure gebundene Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Hierbei wurden erhalten: 0·3470 Grm. $BaSO_4$ = 41·17% N_2O_5.
5. 0·3044 Grm. verloren bei 110° 0·0245 Grm. = 8·04% und gaben 0·1487 Grm. $CoSO_4$ = 18·59% Kobalt.
6. 0·5072 Grm. wurden im Kohlensäurestrom durch Kochen mit Wasser zersetzt; das entweichende Sauerstoffgas wurde erst durch verdünnte Schwefelsäure geleitet, dann über Kalilauge aufgefangen. Seine Menge betrug 16·8 CC. bei 751·5 Mm. Barometerstand und 22·0° C.; der Rückstand im Kölbchen wurde mit Salzsäure und Jodkalium versetzt und das Jod mit Natriumhyposulfitlösung (1 CC. = 0·012576 Jod) titrirt, wovon 7·1 CC. gebraucht wurden. Hieraus ergibt sich der Sauerstoffgehalt zu 4·22% als Gas, 1·11% an Kobalt gebunden, im Ganzen 5·33% mehr als zur

Bildung von Kobaltoxydul nöthig gewesen wären. Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} NO_3 \\ O.OH \end{matrix} \right\} . 4\, NO_3 + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	18·18	18·77	18·59	—
Ammoniak	26·19	25·69	26·44	26·59
Salpetersäure (N_2O_5)	41·60	—	41·17	—
Sauerstoff	4·93	—	5·33	—

Beim Erhitzen im Luftbade auf 110° verliert das Salz ausser Wasser auch Ammoniak; der Gewichtsverlust bei 110° entspricht der Abgabe von $H_2O + NH_3 + O$ (ber. 7·86%); bei 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt, verloren 0·2467 Grm. (im 1. Vers.) 0·0252 Grm. = 10·21%, einem Verluste von $H_2O + 2\,NH_3 + O$ würden 10·47% entsprechen.

Salzsaures Anhydro-Oxykobaltiak. Am besten erhält man dasselbe durch Eintragen des frisch bereiteten salzsauren Oxykobaltiaks in kalte concentrirte Salzsäure. Es bildet sich zunächst bräunlichrothes saures Oxykobaltiak, welches aber sehr bald in grünes Anhydro-Oxykobaltiak übergeht, wobei ein Theil desselben unter lebhafter Sauerstoffentwickelung in Purpureokobaltchlorid sich verwandelt; Geruch nach Chlorgas habe ich nur gegen Ende der Einwirkung bemerkt. Das grüne Chlorid bildet sich ausserdem beim Behandeln von salpetersaurem oder schwefelsaurem Oxykobaltiak mit verdünnter Salzsäure (1:1—2), ferner beim Eintragen der angesäuerten wässerigen Lösungen des salpeter- und des schwefelsauren Anhydro-Oxykobaltiaks in concentrirte Salzsäure. In allen diesen Fällen entsteht zuerst ein Chloridnitrat oder Chloridsulfat, welche erst bei wiederholter Behandlung mit concentrirter Salzsäure in das reine Chlorid übergehen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0·2602 Grm. gaben 0·1512 Grm. $CoSO_4$ = 22·11% Kobalt.
2. 0·2363 Grm. gaben 0·3230 Grm. Chlorsilber und 0·0035 Grm metall. Silber = 34·30% Chlor.
3. 0·2910 Grm. einer anderen Bereitung sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 10·95 CC.

Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 30·88% Ammoniak; der Rückstand gab nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat 0·4012 Grm. Chlorsilber und 0·0008 metall. Silber, woraus sich der Chlorgehalt zu 34·19% ergibt.

4. 0·3696 Grm. gaben 0·2125 Grm. $CoSO_4$ = 21·88% Kobalt.
5. 0·2898 Grm. verloren bei 110° 0·0403 Grm. = 13·90% und sättigten hierauf bei der Destillation mit Natronlauge 9·15 CC. Schwefelsäure = 25·91% Ammoniak.
6. 0·2775 Grm. einer dritten Bereitung gaben 0·3900 Grm. Chlorsilber und 0·0015 Grm. metall. Silber = 34·94% Chlor.
7. 0·3178 Grm. sättigten bei der Destillation mit Barytwasser 12·0 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·008436 Grm. NH_3) = 31·85% Ammoniak.
8. 0·2813 Grm. einer vierten Darstellung verloren bei 110° 0·0353 Grm. = 12·54% und gaben 0·1642 Grm. $CoSO_4$ = 22·22% Kobalt.
9. 0·3121 Grm. sättigten bei der Destillation mit Barytwasser 11·6 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·008436 Grm. NH_3) = 31·35% Ammoniak.
10. 0·4332 Grm. wurden im Kohlensäurestrom durch Kochen mit Wasser zersetzt, sonst wurde wie beim Nitrat verfahren. Die Menge des Sauerstoffes betrug 13·2 CC. bei 748·5 Mm. Barometerstand und 18·5° C.; an Natriumhyposulfitlösung wurden gebraucht 8·6 CC. Hieraus ergibt sich: Sauerstoff als Gas 3·93%, an Kobalt gebunden 1·57%, mithin im Ganzen 5·50%.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O.OH \end{matrix} \right\} . Cl_4 + H_2O$$

	Berechnet	Gefunden			
Kobalt.	22·84	22·11	21·88	—	22·22
Ammoniak.	32·91	—	30·88	31·85	—
Chlor	34·37	34·30	34·19	34·94	—
Sauerstoff	6·19	—	—	—	5·50
Gewichtsverlust bei 110° = $H_2O + 2NH_3 + O$	13·16	—	13·90	—	12·54

Das salzsaure Anhydro-Oxykobaltiak löst sich in Wasser leicht auf; die Lösung besitzt eine blaugrüne Farbe und zersetzt sich nach wenigen Minuten. Die mit verdünnter Salzsäure bereitete heisse Lösung scheidet es beim Erkalten in langen grünen Nadeln aus; sowohl concentrirte Salzsäure als auch Alkohol fällen es aus concentrirter Lösung als hellgrünen, aus kleinen, verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag. An der Luft ist es beständig; im Luftbade auf 110° erhitzt, verliert es ausser Wasser auch Ammoniak und wird roth. Der Verlust an Ammoniak entspricht 2 Mol., so dass der Rückstand noch 26·33% Ammoniak enthält (gefunden im Vers. 5. = 25·91%). Geringe Verunreinigungen bewirken, dass das Salz beim Aufbewahren auch bei gewöhnlicher Temperatur die grüne Farbe verliert und eine rothe annimmt, wobei stets schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar ist. Diese Veränderung scheint durch geringe Mengen freier Salzsäure bewirkt zu werden, da ich stets ein Rothwerden des Salzes beobachtete, wenn das Salz nicht sorgfältig durch Auswaschen mit Alkohol von der freien Säure befreit war. Auch Maquenne beobachtete das Rothwerden des Salzes, jedoch nur bei dem durch Alkohol gefällten Präparat; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Reduction des grünen Chlorids auch durch geringe Mengen Alkohol verursacht wird.

Die Farbenänderung beruht hauptsächlich auf einer Reduction:

$$Co_2(NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O.OH \end{matrix} \right\} Cl_4 = Co_2(NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \right\} Cl_4 + O,$$

das hiebei entstehende rothe Salz wäre, seiner Zusammensetzung nach, ein dem Erythrochromchlorid analoges Kobaltsalz.

Bei der Analyse gab das über Schwefelsäure getrocknete Salz folgende Zahlen

	Berechnet für $Co_2(NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \right\} Cl_4$	Gefunden
Kobalt.	24·45	23·55
Ammoniak.	35·23	32·33
Chlor	36·78	36·83

In Wasser löst es sich mit blassrother Farbe auf, aus dieser Lösung fällt Salzsäure nur Purpureokobaltchlorid; Sublimatlösung

gibt einen blassrothen flockigen Niederschlag, der sich nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure beim Erwärmen vollständig löst und beim Erkalten in kleinen bräunlichgelben Krystallen abscheidet.

Wird die salzsaure Lösung des Anhydro-Oxykobaltiakchlorids andauernd gekocht, so entsteht Purpureokobaltchlorid. Diese Reduction kann auch durch verschiedene Reductionsmittel bewirkt werden, z. B. verdünnte schwefelige Säure, Zinnchlorür, Alkohol, Weinsäure, Eisenvitriol. Es ist jedoch schwer, die Reduction nur bis zur Bildung von Purpureokobaltchlorid zu führen, sie geht meist zu weit, so dass viel Kobaltoxydulsalz entsteht; ein Theil des Sauerstoffs entweicht hierbei stets als Gas.

Beim Übergiessen des festen Salzes mit verdünntem Ammoniak und gelindem Erwärmen bis die Gasentwicklung aufgehört hat, erhält man einen rothen Niederschlag von Purpureokobaltchlorid (gef. $Co = 23\cdot49\%$, $NH_3 = 33\cdot35\%$) und eine bräunlichgelbe Lösung. Aus letzterer fällt Alkohol einen blassgelben Niederschlag von Luteokobaltchlorid (gef. $Co = 22\cdot27\%$, $NH_3 = 36\cdot92\%$, $Cl = 37\cdot35\%$). Ich erwartete, durch vorsichtig ausgeführte Reduction zu einem Erythrokobaltchlorid zu gelangen, was nicht der Fall war. Das alkoholische Filtrat gab auf Zusatz von Schwefelsäure nur Roseokobaltsulfat (gef. $Co = 17\cdot81$, $NH_3 = 24\cdot48$, $SO_3 = 34\cdot01$, $H_2O = 10\cdot64$).

Chloridnitrate. Ich erwähnte oben, dass man bei Einwirkung von Salzsäure auf das salpetersaure Oxykobaltiak nicht sofort das reine Chlorid erhält.

Es entsteht zuerst ein Chloridnitrat, welches aus verdünnter Salzsäure in lauchgrünen, prismatischen Krystallen erhalten wird. Die Analyse ergab die Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O \cdot OH \end{matrix} \right\} . Cl_2 . 2\, NO_3 + H_2O.$$

1. $0\cdot3939$ Grm. gaben $0\cdot2074$ Grm. $CoSO_4 = 20\cdot04\%$ Kobalt.
2. $0\cdot3130$ Grm. sättigten bei der Destillation mit Barytwasser $10\cdot9$ CC. Schwefelsäure ($1CC = 0\cdot0082088$ Grm. NH_3) $= 28\cdot59\%$ Ammoniak; der Rückstand gab $0\cdot2305$ Grm. Chlorsilber und $0\cdot0033$ Grm. metal. Silber $= 18\cdot56\%$ Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt.	..20·72	20·04
Ammoniak	.29·85	28·59
Chlor.	.18·70	18·56

Ausser diesem Chloridnitrat existirt auch ein chlorärmeres Salz, welches man durch Fällung der mit verdünnter Salzsäure bereiteten Lösung des salzsauren Anhydro-Oxykobaltiaks durch Salpetersäure erhält. Seine Formel ist:

$$Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix} Cl \\ O.OH \end{matrix}\right\}.4NO_3+H_2O.$$

1. 0·1647 Grm. verloren im Luftbade bei 110° bis 120° 0·0185 Grm. = 11·23%, und gaben 0·0810 Grm. $CoSO_4$ = 18·72% Kobalt.
2. 0·1570 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 5·05 CC. Schwefelsäure (1CC = 0·0082088 Grm. NH_3) = 26·40% Ammoniak; der Rückstand gab 0·0357 Grm. Chlorsilber und 0·0013 Grm. metal. Silber = 5·89% Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	.18·95	18·72
Ammoniak	.27·31	26·40
Chlor	5·70	5·89
Gewichtsverlust bei 110° = H_2O+2NH_3+O	10·92	11·23

Es gleicht in Farbe und Eigenschaften den anderen Salzen dieser Reihe, nur ist es in Wasser schwerer löslich als die vorher beschriebenen Chloride.

Quecksilberchloridverbindung. Auf Zusatz von Sublimatlösung zu einer Lösung von salzsaurem Anhydro-Oxykobaltiak entsteht sofort ein dunkelgrüner schwerer Niederschlag; dieser lässt sich aus sehr verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiren, wobei man ein krystallinisches Pulver von der Farbe des geglühten Chromoxyds erhält. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure zersetzt sich bei andauerndem Kochen sehr leicht unter Bildung von Purpureokobaltchlorid und Kobaltchlorür. In Sublimatlösung ist das Salz ganz unlöslich.

1. 0·5155 Grm. gaben 0·1230 Grm. $CoSO_4$ = 9·08% Kobalt.
2. 0·4510 Grm. gaben 0·2412 Schwefelquecksilber (zweimal gefällt) = 46·10% Quecksilber; das Filtrat vom HgS sättigte, nach dem Eindampfen und Destilliren mit Natronlauge, 6·4 CC. Schwefelsäure (1 CC = 0·0082088 Grm. NH_3) = 11·64% Ammoniak. Hieraus ergibt sich die Formel:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} . \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O \cdot OH \end{matrix} \right\} . Cl_4 + 3\, HgCl_2 .$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt.	8·99	9·08
Ammoniak	. 12·96	11·64
Quecksilber	. . 45·75	46·10

Patindoppelsalz. Man erhält es in kleinen grünlichgelben nadelförmigen Krystallen beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Anhydro-Oxykobaltiaks mit Platinchlorid; in salzsäurehältigem Wasser löst es sich beim Erwärmen mit grüner Farbe auf und scheidet sich beim Erkalten in gelblichgrünen, prismatischen Krystallen wieder ab, welche sich beim Aufbewahren leicht zersetzen, wobei sie eine braunrothe Farbe annehmen.

1. 0·2408 Grm. verloren im Luftbade bis auf 140° erhitzt 0·0170 Grm. = 7·06% und gaben nach der Reduction im Wasserstoffstrom 0·0953 Grm. eines aus Platin und Kobal bestehenden Rückstandes = 39·58%.

2. 0·2517 Grm. wurden mit chlorfreiem Kaliumnatriumcarbonat gemischt, die Mischung mit Wasser befeuchtet, hierauf getrocknet und geschmolzen. Nach Auflösung der Schmelze in Wasser und Versetzen mit Salpetersäure und Silbernitrat wurden 0·3715 Grm. Chlorsilber und 0·0033 Grm. metal. Silber erhalten = 36·94% Chlor.
   Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$Co_2\ (NH_3)_{10} . \left\{ \begin{matrix} Cl \\ O.OH \end{matrix} \right\} . Cl_4 + 2\, PtCl_4 + 5 H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt . . + Platin . .	40·17	39·58
Chlor .	36·59	36·94
Wasser	7·14	7·06

Schwefelsaure Anhydro-Oxykobaltiaksalze. Wird feingepulvertes schwefelsaures Oxykobaltiak in ein Gemenge gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser eingetragen, so entsteht, wie oben angegeben, zunächst saures schwefelsaures Oxykobaltiak. Beim Erwärmen oder bei Zusatz von Wasser wird dieses fast vollständig zersetzt; Alkohol fällt dann aus der rothen Lösung nur Spuren eines blassgrünen flockigen Niederschlags. Ist aber in der Lösung ein Oxydationsmittel vorhanden, so wird die Reduction des Oxykobaltiaks zum grossen Theile verhindert. Deshalb gibt Maquenne an, die Flüssigkeit, welche das saure Salz enthält, mit Chlorwasser zu verdünnen. Der Alkohol, den er zusetzt, ist eher von Nachtheil, da er die Wirkung des Chlorwassers schwächt. Nichtsdestoweniger ist die Ausbeute, bei Anwendung von Chlorwasser, noch immer eine sehr unbefriedigende. Weit besser ist der Erfolg, wenn man Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat anwendet und in folgender Weise verfährt:

Eine kalt gesättigte wässerige Kaliumpermanganatlösung, der man das gleiche Volumen Schwefelsäure (1:5) zugesetzt hat, wird nach und nach unter Umschütteln mit schwefelsaurem Oxykobaltiak versetzt, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden ist, welche Veränderung unter lebhaftem Aufbrausen sich vollzieht. Nun wird aufgekocht und sofort filtrirt; auf dem Filter bleibt etwas Kobaltoxydhydrat. Das Filtrat scheidet beim Erhalten flache, bis 1 Cm. lange prismatische Krystalle von tief blaugrüner, nahezu schwarzer Farbe ab. Die Krystalle wurden mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das auf diese Weise dargestellte Salz ist ein saures Sulfat. Maquenne erhielt ebenfalls nach seiner Methode ein saures Sulfat, doch fand ich einen anderen Wassergehalt; trotzdem ich die Versuche mehrmals wiederholte, konnte ich kein mit dem Maquenne'schen Salz in der Formel übereinstimmendes Sulfat erhalten.

Die Analyse ergab für das saure Sulfat die Formel:

$$2[Co_2(NH_3)_{10}.OOH].5SO_4+2H_2SO_4+2H_2O.$$

1. 0·2707 Grm. verloren, bei 110° bis zum constanten Gewichte erhitzt, 0·0053 Grm. = 1·95%, und gaben 0·1217 Grm. $CoSO_4$ = 17·11% Kobalt.
2. 0·3060 Grm. gaben 0·3606 Grm. $BaSO_4$ = 40·46% Schwefelsäure (SO_3).

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	17·43	17·11
Schwefelsäure	41·36	40·46
Wasser	2·66	1·95

Das Salz verliert bis 110° nur Wasser und ändert sein Aussehen nicht; erst über 130° beginnt es Ammoniak abzugeben und wird allmälig violett; der Gewichtsverlust bei 150° wurde im Versuch 1. zu 0·0203 = 7·49% gefunden (für $2H_2O+4NH_3$ verlangt die Rechnung 7·68%).

Wird dieses saure Salz aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt, so geht es in ein weniger saures Salz über von der Formel:

$$2[Co_2(NH_3)_{10}.O.OH].5SO_4.+SO_4H_2+3H_2O.$$

1. 0·2585 Grm. verloren bei 110° 0·0142 Grm. = 5·49%, und gaben 0·1222 Grm. $CoSO_4$ = 17·99% Kobalt.
2. 0·2537 Grm. gaben 0·2638 Grm. Baryumsulfat = 35·697% Schwefelsäure (SO_3).

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	17·77	17·99
Schwefelsäure	36·14	35·697
$2H_2O$	5·42	5·49

Auch dieses Sulfat ändert erst über 130° seine Farbe und verliert dann Ammoniak; der Gewichtsverlust bei 150° betrug im Versuch 1. 0·0385 Grm. = 14·89% (die Rechnung verlangt für die Abgabe von $2H_2O+4NH_3$ = 15·66%).

Bei anderen Darstellungen erhielt ich 36·19, 34·9, und bei einem nach Maquenne's Vorschrift dargestellten Salze 34·53% SO_3.

Bei weiterem Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Schwefelsäure erhält man das neutrale schwefelsaure Anhydro-Oxykobaltiak; zu seiner Darstellung ist es jedoch vortheilhafter, vom salpetersauren Oxykobaltiak auszugehen. Dieses wird in fein gepulvertem Zustande in ein abgekühltes Gemenge gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser eingetragen und mehrere Stunden in der Kälte digerirt. Alsdann fügt man ein dem Flüssigkeitsvolumen gleiches Volumen Wasser hinzu, erwärmt bis zur vollständigen Lösung und kühlt ab. Das sich hiebei ausscheidende Salz ist ein saures Nitratosulfat; beim Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure geht es in das neutrale Sulfat über.

Das neutrale Sulfat besitzt eine hellere grüne Farbe als die sauren Salze, in kaltem Wasser ist es, wie diese, schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0·3083 Grm. verloren bei 110 bis 120° 0·0258 Grm. = 8·37%, und gaben 0·1510 Grm. $CoSO_4$=18·64% Kobalt.
2. 0·3050 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 9·95 CC. Schwefelsäure (1CC=0·0082088 Grm. NH_3)=26·78% Ammoniak und gaben 0·2819 Grm. Baryumsulfat = 32·42% Schwefelsäure (SO_3).
3. 0·2650 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0·1295 Grm. $CoSO_4$ = 18·60% Kobalt.
4. 0·2440 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 7·9 CC. derselben Schwefelsäure=26·58% Ammoniak.
5. 0·4175 Grm. gaben 0·3927 Grm. Baryumsulfat = 32·29% Schwefelsäure.
6. 0·3425 Grm. verloren bei 110° 0·0290 Grm.=8·47%, bis 170° erhitzt 0·0570 Grm.=16·64% und sättigten hierauf bei der Destillation mit Natronlauge 8·5 CC. Schwefelsäure (1CC=0·008436 Grm. NH_3) = 20·94% Ammoniak.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:

$$2[Co_2(NH_3)_{10}.O.OH].5SO_4+8H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt..	18·64	18·64	18·60
Ammoniak	26·85	26·78	26·58
Schwefelsäure..	31·59	32·42	32·29
$6H_2O$	8·53	8·37	8·47

Bei einer Temperatur von 110° bis 120° im Luftbade erhitzt, ändert das Salz seine Farbe nicht, über 130° wird es unter Ammoniakverlust violett und ist erst bei andauerndem Erhitzen auf 170° homogen violettroth gefärbt. Der Gewichtsverlust bei dieser Temperatur berechnet sich bei einer Abgabe von $8 H_2O + 4 NH_3$ zu 16·75%, im Rückstand sollten noch 21·48% Ammoniak enthalten sein; im Versuch 6 betrug der Verlust im Ganzen 16·64%, der Ammoniakgehalt 20·94%.

Bei der Darstellung des neutralen Sulfates erwähnte ich ein Nitratosulfat; dieses gleicht in seinem Aussehen den übrigen sauren Sulfaten und ist ebenfalls in Wasser schwer löslich.

Der Salpetersäuregehalt lässt sich sehr leicht nachweisen durch Zerlegung des Salzes mit Barytwasser, Filtriren, Fällung des Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure und Prüfung der vom Baryumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure. Seine Formel ist:

$$Co_2 . (NH_3)_{10} . \left\{ \begin{matrix} NO_3 \\ O.OH \end{matrix} \right\} . 2 SO_4 . + SO_4H_2 + H_2O.$$

1. 0·3607 Grm. gaben 0·1577 Grm. $CoSO_4$ = 16·64% Kobalt.
2. 0·3256 Grm. gaben 0·3403 Grm. Baryumsulfat = 35·88% Schwefelsäure (SO_3).
3. 0·3132 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 9·1 CC. Schwefelsäure (1 CC = 0·0082088 Grm. NH_3) = 23·85% Ammoniak.
4. 0·3692 Grm. wurden mit Natronlauge destillirt, das Destillat neutralisirte 10·45 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·008436 Grm. NH_3) = 23·88% Ammoniak.
5. 0·5467 Grm. verloren im Luftbade bei 110° bis 120° 0·0140 Grm. = 2·56%; über 150° bis 160° 0·0592 Grm. = 10·83%; der Rückstand wurde mit Weinsäure und Natronlauge destillirt, das überdestillirende Ammoniak sättigte 12·85 CC. Schwefelsäure (1 CC = 0·0082088 Grm. NH_3) = 19·48% Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	17·07	16·64	—
Ammoniak	24·60	23·85	23·88
Schwefelsäure	34·73	35·88	—
Wasser	2·60	2·56	—

Die Krystalle des Salzes werden bei 110° bis 120° matt, sie behalten aber ihre grüne Farbe bei; erst bei 150° entweicht Ammoniak, wobei das Salz eine violettrothe Farbe annimmt. Unter der Voraussetzung, dass das Salz bei dieser Temperatur einen aus $2\,NH_3 + 2\,H_2O + O$ bestehenden Verlust erleidet, berechnet sich dieser zu 12·44%; im Rückstand sollten dann noch 19·68% Ammoniak enthalten sein; im Versuche 5 wurden 10·83% Gewichtsverlust und 19·48% Ammoniak gefunden.

Bei Behandlung des salzsauren Oxybaltiaks mit einem Gemenge gleicher Raumtheile Wasser und Schwefelsäure erhält man eine geringe Menge eines grasgrünen Chloridsulfates von der Formel:

$$Co_2\,.\,(NH_3)_{10}\,.\left\{\begin{matrix} Cl \\ O.O\,H \end{matrix}\right\}.\,2\,SO_4 + 3\,H_2O$$

1. 0·2890 Grm. verloren, im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewichte erhitzt, 0·0233 Grm. = 8·06% und gaben 0·1458 Grm. $CoSO_4$ = 19·20% Kobalt; beim Trocknen hatte das Salz die Farbe nicht geändert.
2. 0·2620 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 8·8 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 27·57% Ammoniak; der Rückstand gab 0·2005 Grm. Barymsulfat = 26·27% Schwefelsäure (SO_3).

	Berechnet	Gefunden
Kobalt.	.19·58	19·20
Ammoniak	..28·21	27·57
Schwefelsäure	..26·59	26·27
Wasser	8·96	8·06

Chromsaures Anhydro-Oxykobaltiak. Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des salzsauren Anhydro-Oxykobaltiaks mit Kaliumbichromatlösung, so entsteht sofort ein sehr schwer löslicher Niederschlag von gelbgrüner Farbe. Zur Analyse wurde derselbe mit Wasser gut ausgewaschen und auf einer Thonplatte an freier Luft getrocknet. Wird das Salz im Luftbade über 100° erhitzt, so wird es braun und gibt

ausser Wasser auch Ammoniak ab; der Rückstand löst sich in Wasser zum Theil leicht, zum Theil schwer mit gelbrother Farbe auf.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$2[Co_2 . (NH_3)_{10}O . OH] . 5\,Cr_2O_7 + 8\,H_2O.$$

1. 0·3175 Grm. verloren, im Luftbade bis 125° erhitzt, 0·0350 Grm. = 11·02%; der Rückstand wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Chromsäure durch Quecksilberoxydulnitrat ausgefällt; der Niederschlag hinterliess beim Glühen 0·1285 Grm. Chromoxyd = 53·17% Chromsäure (CrO_3).
2. 0·4692 Grm. sättigten bei der Destillation mit Weinsäure und Natronlauge 10·65 CC. Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) = 18·63% Ammoniak.
3. 0·4798 Grm. wurden in einem Rohre im Luftbade mehrere Stunden auf 110° erhitzt; die entweichenden Dämpfe wurden durch einen trockenen Luftstrom erst in ein mit Kalihydratstücken gefülltes U-Rohr, dann in verdünnte Schwefelsäure (1 CC. = 0·0082088 Grm. NH_3) geleitet. Der Gewichtsverlust betrug im Ganzen 0·0510 Grm. = 10·63% die Gewichtszunahme des Kalirohr's betrug 0·0273 Grm. = 5·69%; das entweichende Ammoniak neutralisirte 1·8 CC der Schwefelsäure = 3·08% Ammoniak; der beim Trocknen erhaltene braune Rückstand wurde mit Natronlauge destillirt, wobei 8·7 CC. Schwefelsäure gesättigt wurden, mithin waren noch 14·88% Ammoniak im Rückstande enthalten; der Ammoniakgehalt beträgt somit im Ganzen 17·96%. Der Rückstand von der Ammoniakbestimmung wurde filtrirt, das Kobaltoxydhydrat in Salzsäure gelöst und, nach Verjagung der überschüssigen Säure, durch Kaliumnitrit gefällt; der bei 100° getrocknete Niederschlag wog 0·4862 Grm. = 13·15% Kobalt.

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	..12·61	—	13·15
Ammoniak	.18·17	18·63	17·96
Chromsäure	.53·71	53·17	—

In der Voraussetzung, dass das Salz bei 110° einen Gewichtsverlust erleidet, der einer Abgabe von $6H_2O+4NH_3+2O$ entspricht, sollte derselbe im Ganzen 11·12%, das Wasser 5·77% betragen; ausserdem sollten 3·63% Ammoniak entweichen und 14·54% Ammoniak im Rückstande verbleiben. Diese Zahlen stimmen in der That mit den im Versuch 3. erhaltenen zur Genüge überein.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Oxykobaltiake entstehen unmittelbar aus den Kobaltoxydulammoniakverbindungen durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff; sie zerfallen durch Hitze oder in ammoniakalischer Lösung in Octaminsalze, welche durch Aufnahme von Ammoniak in Decamin- und Luteokobaltsalze übergehen. Dem Zerfalle der Oxykobaltiake scheinen somit sämmtliche Kobaltammoniumverbindungen ihre Entstehung zu verdanken.
2. Mit concentrirten Säuren geben sie rothgefärbte saure Salze, von denen das saure Sulfat das beständigste ist.
3. Mit verdünnten Säuren geben sie unter theilweiser Zersetzung grüne Salze, welche man sich als durch Wasseraustritt aus den sauren Oxykobaltiaksalzen entstanden denken kann (Anhydro-Oxykobaltiake).
4. Sowohl in den Oxykobaltiaken, als auch in den Anhydro-Oxykobaltiaken ist die Atomgruppe —O.OH anzunehmen; als Beweise für die Anwesenheit dieses Wasserstoffsuperoxydrestes führe ich die Reductionen des Kaliumpermanganats, Kaliumbichromats und Kaliumeisencyanids an.
5. In den Anhydro-Oxykobaltiaksalzen sind die Säurereste nicht in gleicher Weise mit dem Oxykobaltammonium verbunden; von den fünf Säureresten befinden sich je zwei an gleichartigen Stellen, das fünfte Radical scheint direct mit dem Kobalt verbunden zu sein.
6. Beim Erhitzen über 100° werden sämmtliche Salze unter Abgabe von Ammoniak (Wasser und Hyperoxydsauerstoff) zersetzt; am beständigsten sind die Sulfate der Anhydro-Oxykobaltiake, welche erst zwischen 130° und 170° C. Ammoniak abgeben.

7. Aus der Thatsache, dass alle diese Salze beim Erhitzen mehr oder weniger leicht 2 Moleküle Ammoniak abgeben, muss man schliessen, dass in ihnen 2 Moleküle Ammoniak weniger fest gebunden sind, als die übrigen 8 Molecüle; ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass den Oxykobaltiak- und den Anhydro-Oxykobaltiaksalzen die durch folgende Formeln ausgedrückte Constitution zukommt:

Oxykobaltiaksalze — Anhydro-Oxykobaltiaksalze

(X = Rest einer einbasischen Säure)

$$
\begin{array}{ll}
 & -NH_3.NH_3.NH_3.X \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
| & -OH \\
| & -O.OH \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
 & -NH_3.NH_3.NH_3.X
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ll}
 & -NH_3.NH_3.NH_3.X \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
| & -X \\
| & -O.OH \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
 & -NH_3.NH_3.NH_3.X.
\end{array}
$$

Der Übergang der Oxykobaltiaksalze in basische Octaminsalze lässt sich hiernach in folgender Weise veranschaulichen:

$$
\begin{array}{ll}
 & -NH_3.NH_3.NH_3.X \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
| & -OH \\
| & -O.OH \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
 & -NH_3.NH_3.NH_3.X
\end{array}
=
\begin{array}{ll}
 & -NH_3.NH_3.X \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
| & -OH \\
| & -OH \\
Co & -NH_3.NH_3.X \\
 & -NH_3.NH_3.X
\end{array}
+2NH_3+O
$$

Ob diese Octaminformel den Fuskokobaltiaksalzen oder dem in dieser Arbeit erwähnten unlöslichen Sulfat zukommt, darüber hoffe ich in einer späteren Arbeit Aufschluss geben zu können.

Ich lasse zum Schlusse noch eine übesichtliche Zusammenstellung der erhaltenen Salze folgen:

I. Oxykobaltiaksalze.

Nitrat $.Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}.4\,NO_3+H_2O$

Sulfat $Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}.2\,SO_4+3\,H_2O$

Chlorid..... $.Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}.Cl_4$

Jodid	$..Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}.J_4$
Saures Sulfat...	$..Co_2.(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix}HO\\O.OH\end{matrix}\right\}.4SO_4H$
Saures Nitrat	$..Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}OH\\O.OH\end{matrix}\right\}4NO_3+HNO_3+2H_2O$

II. Anhydro-Oxykobaltiaksalze.

Nitrat.	$..Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}NO_3\\O.OH\end{matrix}\right\}.4NO_3+H_2O$
Chlorid.	$..Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}.Cl_4+H_2O$
Chloridnitrat.	$..Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}Cl_2.2NO_3+H_2O$
	$.Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}.4NO_3+H_2O$
Quecksilberdoppel-salz	$CO_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}.Cl_4+3HgCl_2$
Platindoppelsalz...	$Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}.Cl_4+PtCl_4+5H_2O$
Sulfate	$2[Co_2.(NH_3)_{10}.OOH].5SO_4+2H_2SO_4+2H_2O$
	$2[Co_2.(NH_3)_{10}.OOH].5SO_4+H_2SO_4+3H_2O$
	$2[Co_2.(NH_3)_{10}.OOH].5SO_4+8H_2O$
Saures Nitratsulfat.	$Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}NO_3\\O.OH\end{matrix}\right\}.2SO_4+H_2SO_4+H_2O$
Chloridsulfat....	$.Co_2.(NH_3)_{10}.\left\{\begin{matrix}Cl\\O.OH\end{matrix}\right\}.2SO_4+3H_2O$
Bichromat........	$2[Co_2.(NH_3)_{10}.OOH].5Cr_2O_7+8H_2O.$
